

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 d, 105/04

A 01 n, 9/36

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.:

12 q, 24

451, 9/36

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2034 887

Aktenzeichen: P 20 34 887.2

Anmeldetag: 14. Juli 1970

Offenlegungstag: 20. Januar 1972

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Neue Organophosphor-Verbindungen und Verfahren zu deren Herstellung

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Sanko Chemical Co. Ltd., Kurume, Fukuoka (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.; Kohler, M., Dr.;
Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Patentanwälte,
8000 München und 2000 Hamburg

(72)

Als Erfinder benannt: Saito, Toranosuke, Kobe, Hyogo (Japan)

DT 2034887

ORIGINAL INSPECTED

DR. E. WIEGAND DIPL.-ING. W. NIEMANN
DR. M. KOHLER DIPL.-ING. C. GERNHARDT
MÜNCHEN HAMBURG

2034887

TELEFON: 55 54 76
TELEGRAMME: KARPATENT

8000 MÜNCHEN 15, 14. Juli 1970
NUSSBAUMSTRASSE 10

W. 14976/70. - Ko/Ne

Sanko Chemical Co., Ltd.
Tooricho, Kurume-shi-Fukuoka-ken (Japan)

Neue Organophosphor-Verbindungen und Verfahren zu deren Herstellung

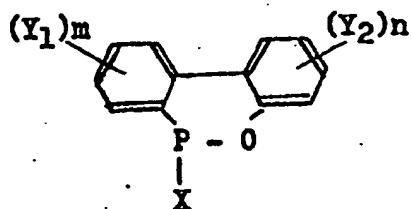
Die Erfindung betrifft neue Organophosphor-Verbindungen und Verfahren zu deren Herstellung.

Zahlreiche Organophosphor-Verbindungen werden in vielen Industriezweigen als Insektizide, Germizide, Flammbeständigkeitsmittel und Zusätze für organische Verbindungen verwendet. Die Herstellung neuer, wertvoller Organophosphor-Verbindungen im Industriemasstab ergibt einen erheblichen Beitrag zur Entwicklung der Industrie.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in neuen Organophosphor-Verbindungen, die als Insektizide, Germizide, Flammbeständigkeitsmittel und Zusätze für organische Verbindungen wertvoll sind, sowie Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen im Industriemasstab.

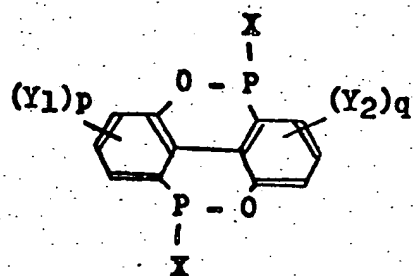
109884 / 1956

Die neuen, erfindungsgemässen Organophosphor-Verbindungen lassen sich durch die folgenden allgemeinen Formeln wiedergeben

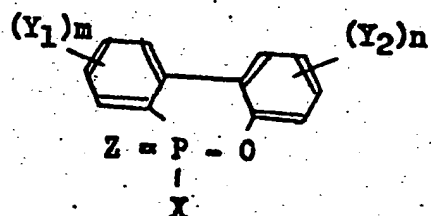


..... (I)

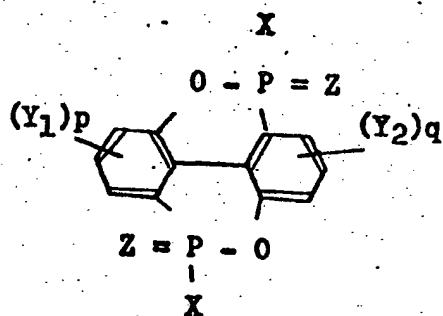
2034887



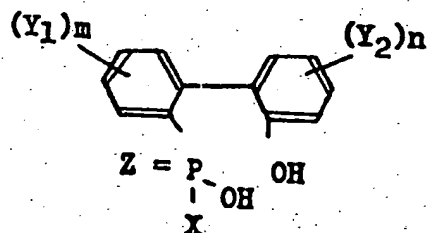
..... (II)



..... (III)



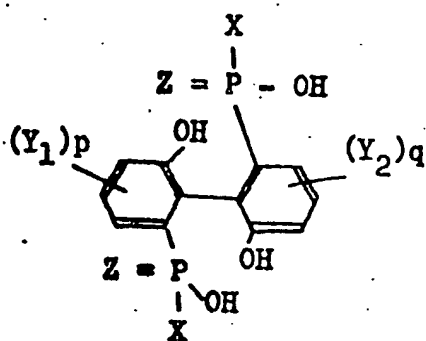
..... (IV)



..... (V)

109884/1956

ORIGINAL INSPECTED

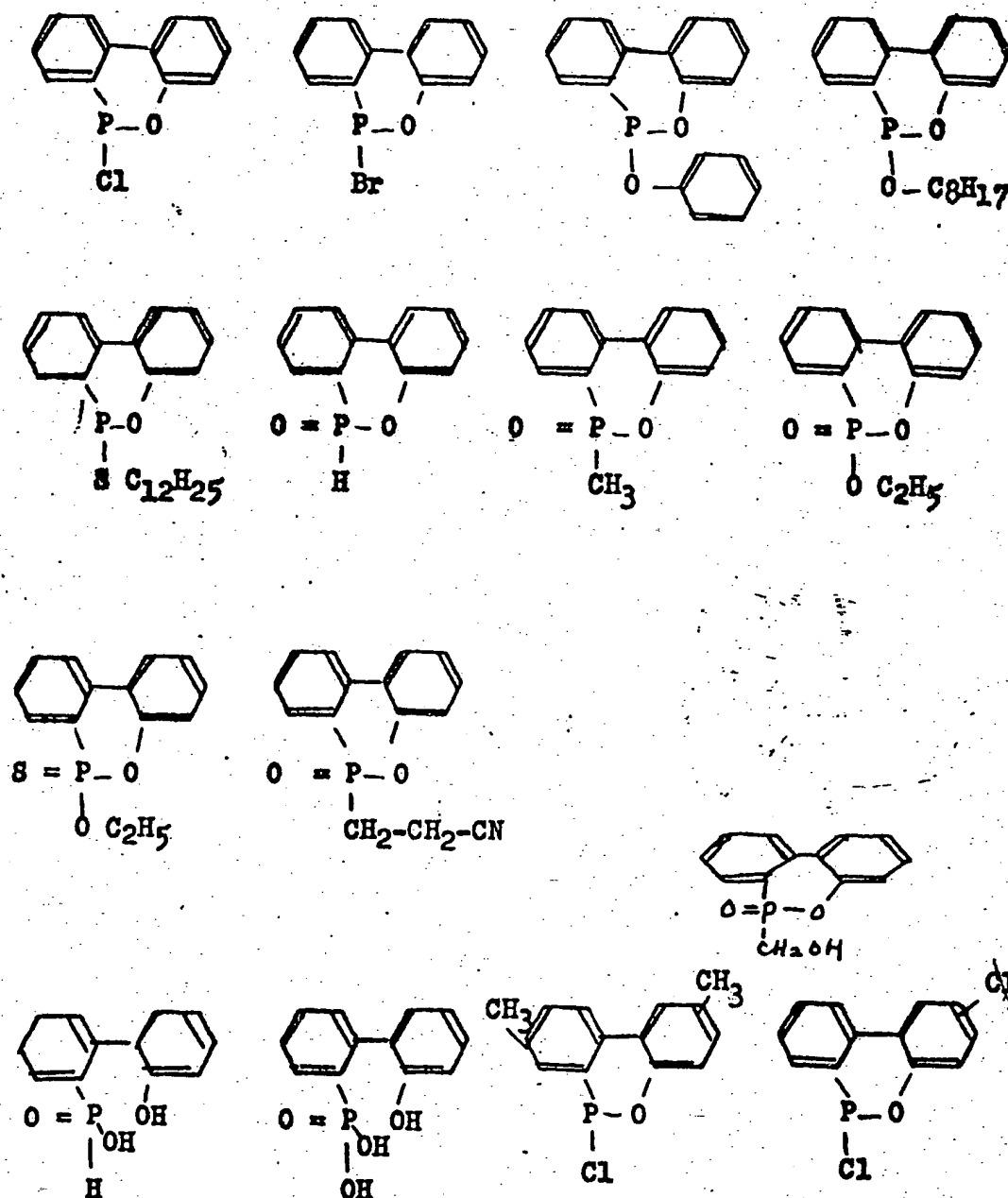


..... (VI)

worin X ein Wasserstoffatom oder Halogenatom, eine Hydroxyl-Amino-, Alkylgruppe mit C₁ bis C₂₂, eine Alkyloxygruppe mit C₁ bis C₂₂, eine Alkylthiogruppe mit C₁ bis C₂₂, eine Aryloxygruppe oder eine Arylthiogruppe, Y₁ und Y₂, die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkylgruppen mit C₁ bis C₁₈, Alkyloxygruppen mit C₁ bis C₁₈, Arylgruppen, Aryloxygruppen, Acylgruppen, Nitrogruppen, Cyangruppen oder Sulfonsäuregruppen, wobei die Reste Y₁ und Y₂ zusammen mit dem Biphenylring auch einen Phenantrenring bilden können, Z Sauerstoff, Schwefel oder zwei Halogenatome, m und n ganze Zahlen von 0 bis 4 und p und q ganze Zahlen von 0 bis 3 bedeuten.

Die konkreten Bezeichnungen der neuen Organophosphorverbindungen sind sehr kompliziert. Sie besitzen folgende Strukturformeln:

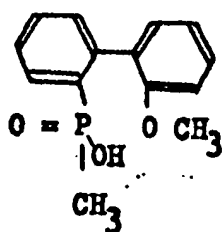
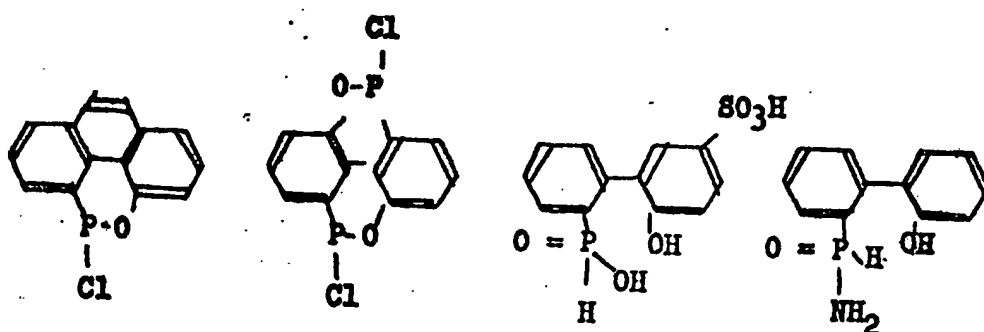
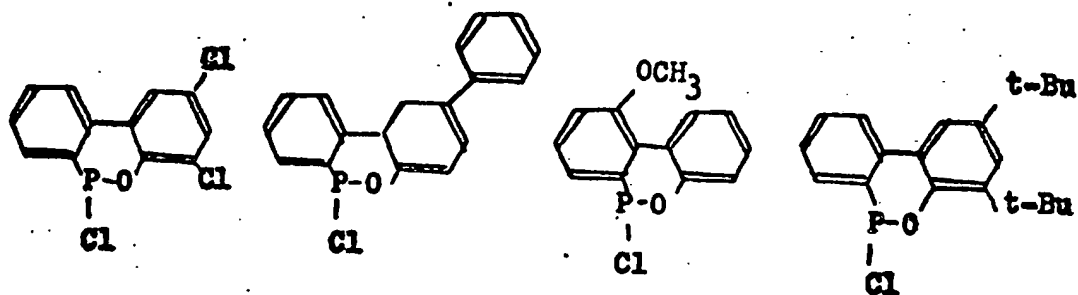
109884/1956



109884/1956

ORIGINAL INSPECTED

2034887

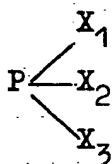


etc.

109884/1956

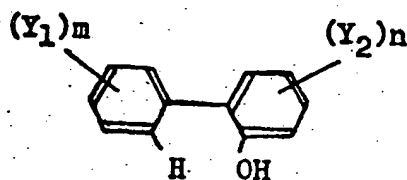
ORIGINAL INSPECTED

Die neuen Organophosphor-Verbindungen werden durch Kondensation einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel



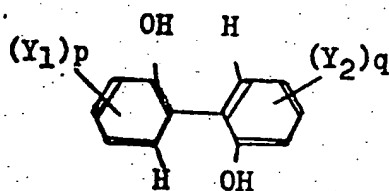
(VII)

worin X_1 , X_2 und X_3 gleich oder unterschiedlich sind und Halogenatome oder Aryloxygruppen bedeuten, mit einem o-Phenylphenol der allgemeinen Formel



..... (VIII)

oder



..... (IX)

worin Y_1 , Y_2 , m , n , p und q die gleichen Bedeutungen wie

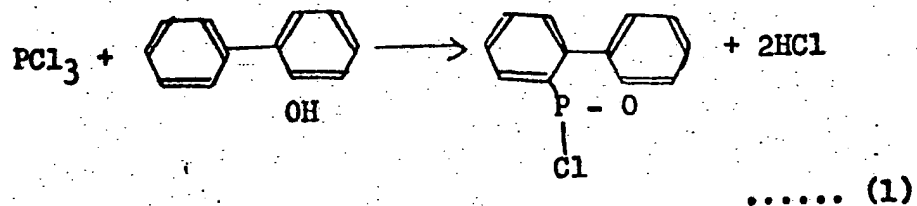
vorstehend besitzen, oder Derivaten hiervon, unter Erhitzen in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls Behandlung des erhaltenen Produktes in an sich bekannter Weise.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) sind Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Triphenylphosphit, Phenoxydichlorphosphin und Diphenoxychlorphosphin.

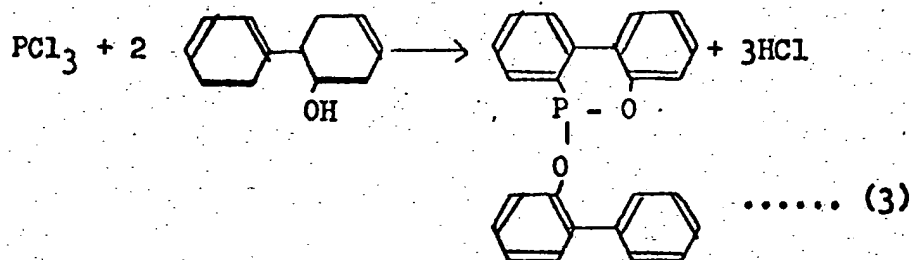
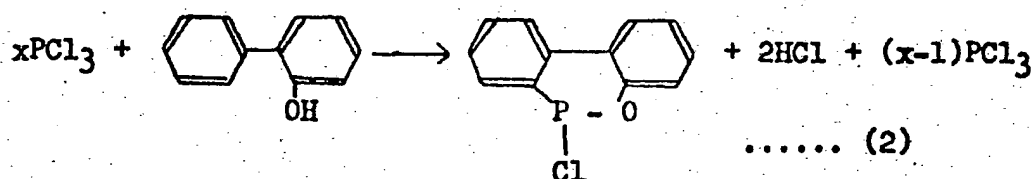
Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIII) und IX) sind o-Phenylphenol-(2-hydroxybiphenyl), 2-Hydroxy-5-methylbiphenyl, 2-Hydroxy-5,4'-dimethylbiphenyl, 2-Hydroxy-5-chlorbiphenyl, 2-Hydroxy-3,5-dichlorbiphenyl, 2-Hydroxy-5-nitrobiphenyl, 2-Hydroxy-5-cyanobiphenyl, 2-Hydroxy-2'-methoxybiphenyl, 2-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylbiphenyl, 2,4-Diphenylphenol, 4-Hydroxyphenanthren und 2,2'-Dihydroxybiphenyl.

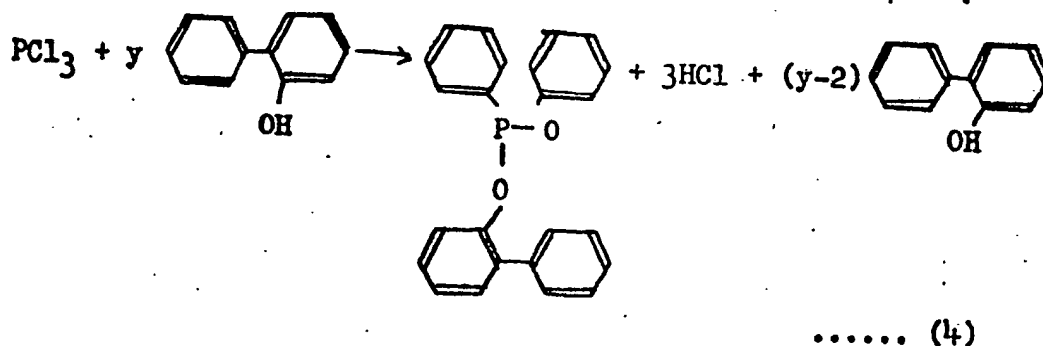
Die im Rahmen der Erfindung eingesetzten Katalysatoren sind Metalle der Gruppe Ib des Perioden Systems und deren Halogenide, Metalle der Gruppe IIb und deren Halogenide, Metalle der Gruppe IIIa und deren Halogenide, Metalle der Gruppe IIIb und deren Halogenide, Metalle der Gruppe IVa und deren Halogenide, Metalle der Gruppe IVb und deren Halogenide und die Metalle der Eisengruppe und deren Halogenide. Spezifische Beispiele sind Kupfer, Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(II)-chlorid, Zink, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid, Aluminium, Aluminiumchlorid, Scandiumchlorid, Zinn, Zinn(II)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid, Zirkonchlorid, Chromchlorid und Eisen(III)-chlorid.

Allgemein wird die Verbindung der allgemeinen Formel (VII) mit der Verbindung der allgemeinen Formeln (VIII) oder (IX) in stöchiometrischen Mengen entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung umgesetzt:



Falls die Verbindung der allgemeinen Formel (VII) mit den Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIII) und (IX) nicht in stöchiometrischen Mengen umgesetzt wird, können Umsetzungen entsprechend den folgenden drei typischen chemischen Gleichungen stattfinden:



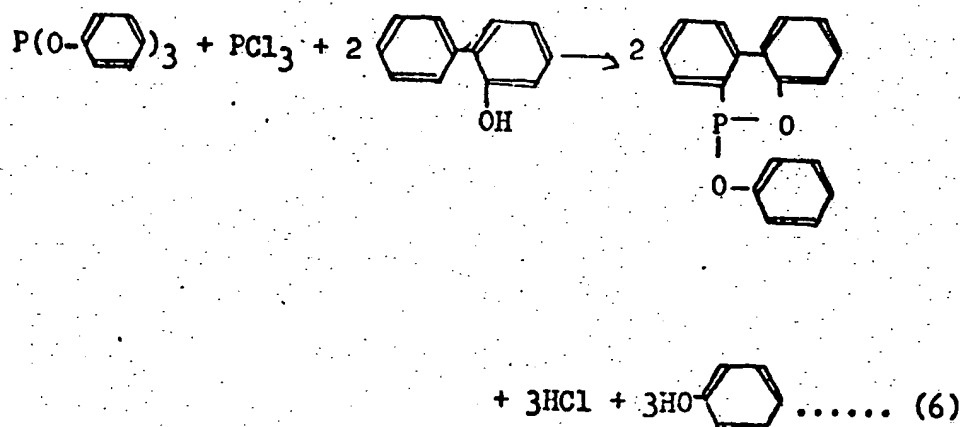
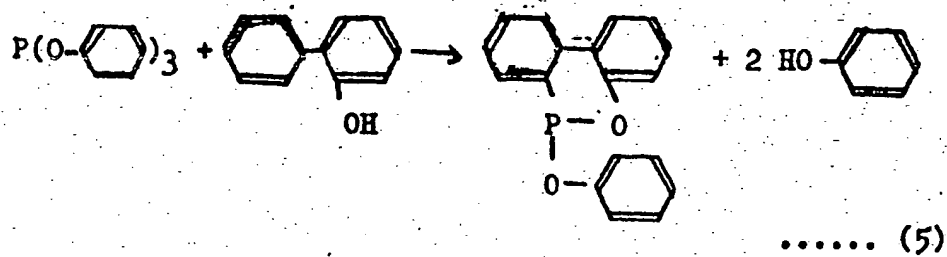


worin x eine Zahl grösser als 1 und y eine Zahl grösser als 2 sind.

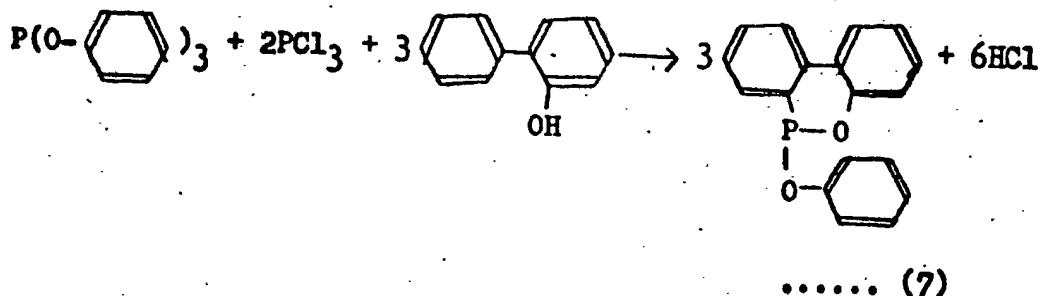
Die geeigneten Arten und Mengen der Katalysatoren werden durch die Arten und Mengen der bei der Umsetzung eingesetzten Substanzen bestimmt. Im allgemeinen verläuft die Umsetzung in Gegenwart von sogar sehr kleinen Mengen der Katalysatoren sehr glatt, wenn die Verbindung der allgemeinen Formel (VII) aus einem Phosphortrihalogenid besteht und Y_1 und Y_2 in den allgemeinen Formeln (VIII) oder (IX) aus Halogenatomen, Alkylgruppen, Arylgruppen, Alkyloxygruppen oder Aryloxygruppen besteht oder wenn die Gruppen Y_1 und Y_2 Wasserstoffatome sind oder wenn das Verhältnis der Mengen der Reaktionsbestandteile in den vorstehenden typischen, chemischen Gleichungen im Bereich der Gleichungen (1), (2) und (3) liegt. Falls jedoch der Rest Y_1 und Y_2 in der allgemeinen Formel (VIII) aus einer Acyl- oder Cyangruppe besteht oder falls die Umsetzung entsprechend der chemischen Gleichung (4) stattfindet, muss gegebenenfalls eine grosse Menge an Katalysator verwendet werden.

Tatsächlich ist es zur Erzielung eines Endproduktes

unter Anwendung einer minimalen Menge des Katalysators günstig, die quantitativen Verhältnisse der Verbindung der allgemeinen Formel (VII) zu den Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIII) oder (IX) zu regeln. Falls die Verbindung der allgemeinen Formel (VII) aus Triphenylphosphit besteht, finden folgende typischen Reaktionen statt:



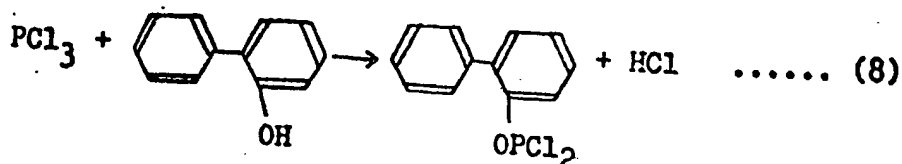
2034887



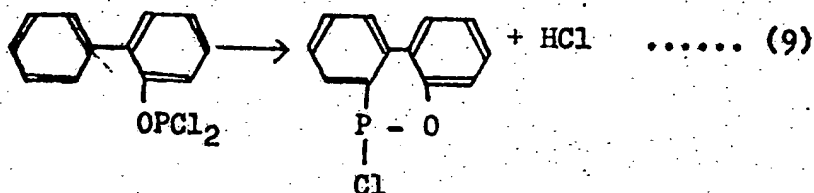
Bei Umsetzungen, bei denen eine Hydroxyverbindung gebildet wird, wie in den vorstehenden Gleichungen (4), (5) und (6), ist eine grössere Menge des Katalysators zur Beendigung der Umsetzungen erforderlich, da die entstehende Hydroxylgruppe den Katalysator inaktiviert, wodurch die Umsetzung verzögert wird.

Die Reaktionstemperaturen können im Bereich von 50 bis 300° C liegen. Die Reaktionstemperaturen richten sich im allgemeinen nach den Substituenten Y₁ und Y₂, der Aktivität des Katalysators und der bevorzugten Reaktionszeit.

Die chemische Umsetzung gemäss der vorstehenden Gleichung (1) besteht tatsächlich aus zwei chemischen Stufen. Die eine Stufe stellt eine Kondensationsreaktion des Phosphortrihalogenids und der phenolischen Hydroxylgruppe dar, wie durch folgende typische Reaktionsgleichung wieder gegeben wird:



Bei dieser Stufe verläuft die Umsetzung meistens bei relativ niedriger Temperatur und die Anwesenheit eines Katalysators, wenn sie auch nicht besonders erforderlich ist, beschleunigt häufig die Umsetzung in dieser Stufe. Die andere Stufe ist eine Cyclisierungsreaktion unter Entfernung des am Biphenylring gebundenen Wasserstoffs und des am Phosphor gebundenen Halogens, wozu die Anwesenheit eines Katalysator erforderlich ist. Im folgenden wird die typische Reaktionsgleichung wiedergegeben:

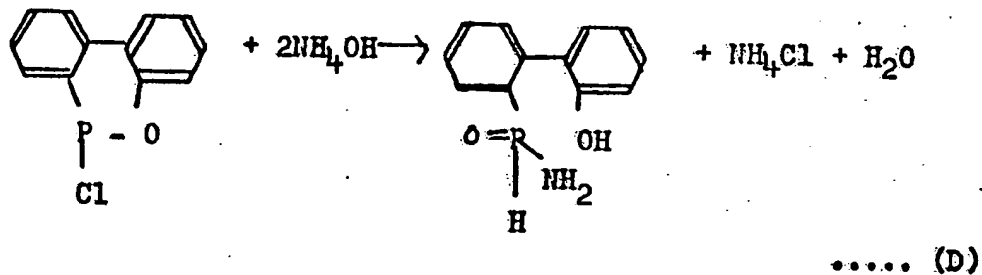
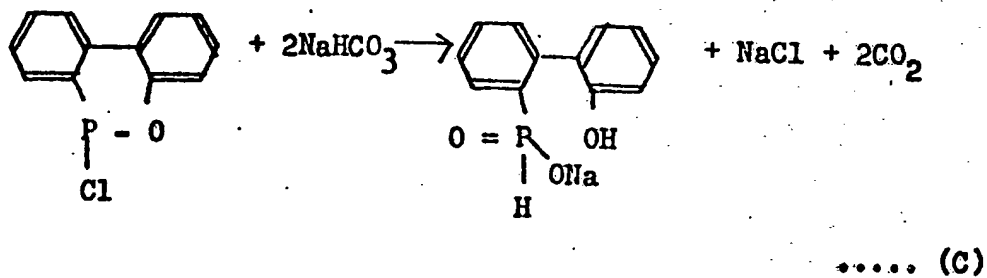
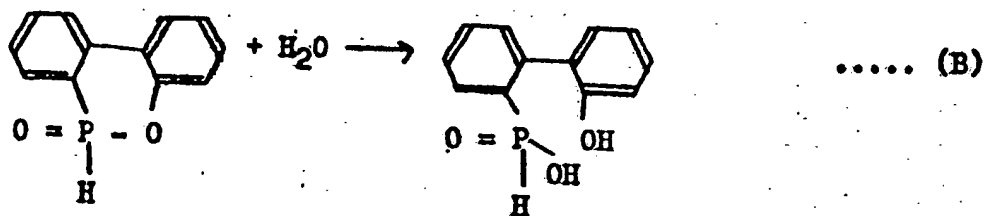
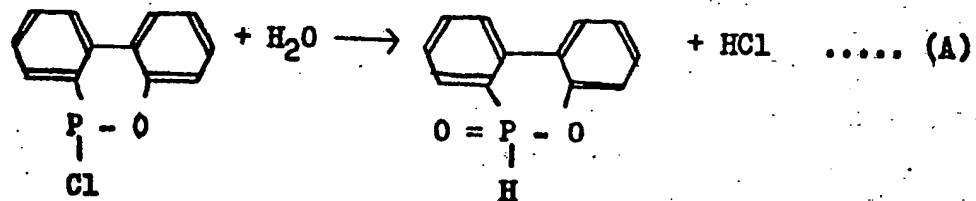


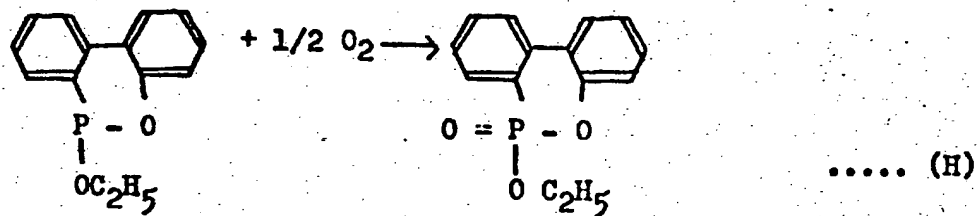
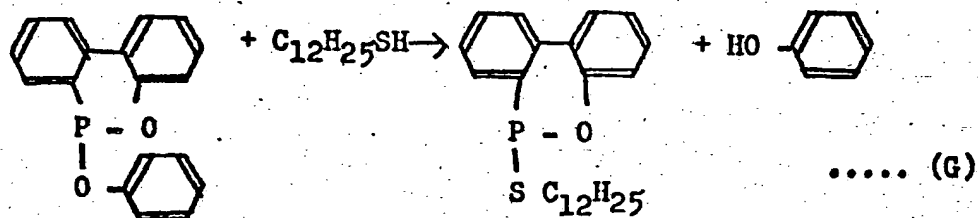
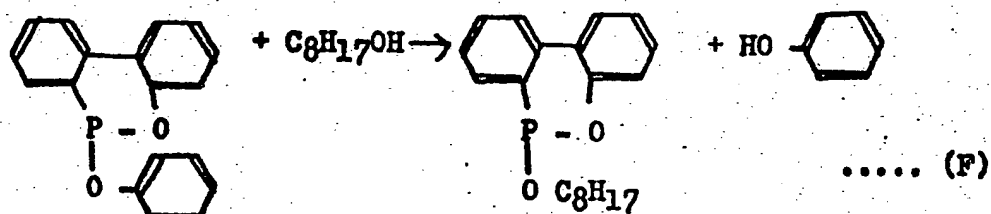
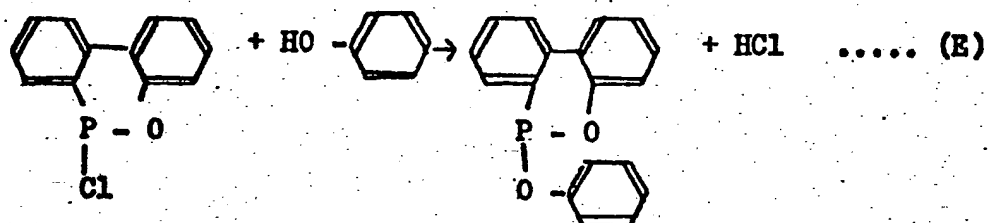
Die neuen Organophosphor-Verbindungen können auch nach an sich bekannten Verfahren im Anschluss an das vorstehende wesentliche Verfahren hergestellt werden.

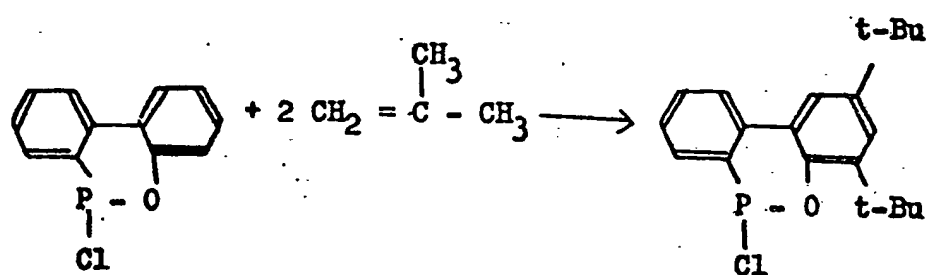
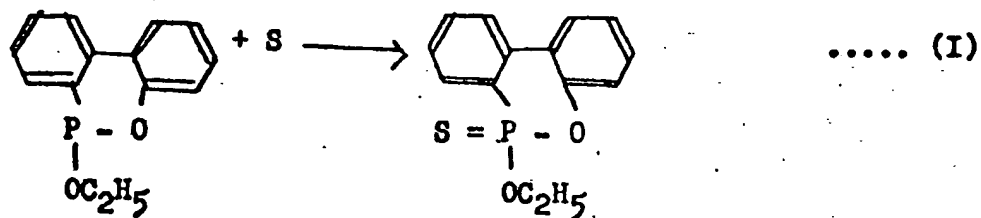
Unter derartigen an sich bekannten Verfahren wurden die einfachen Verfahren der Hydrolyse, Veresterung, Umesterung, Oxidation, Alkylierung, Sulfonierung, Aminierung, Nitrierung u. dgl. verstanden.

Erläuternde Beispiele werden durch die nachstehenden Reaktionsgleichungen gegeben:

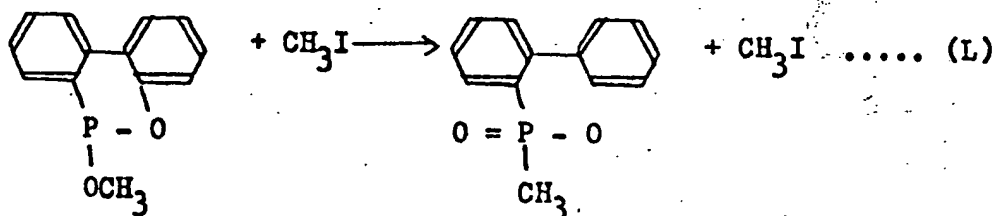
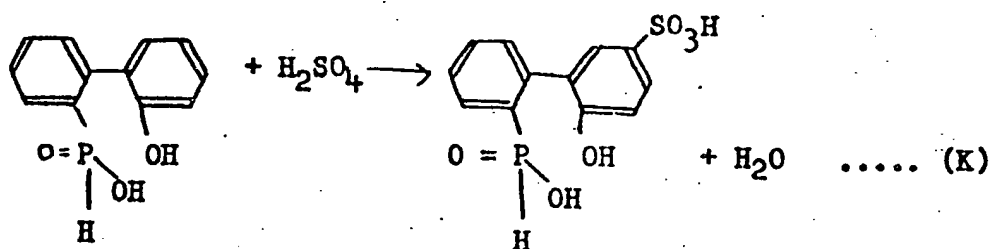
2034887







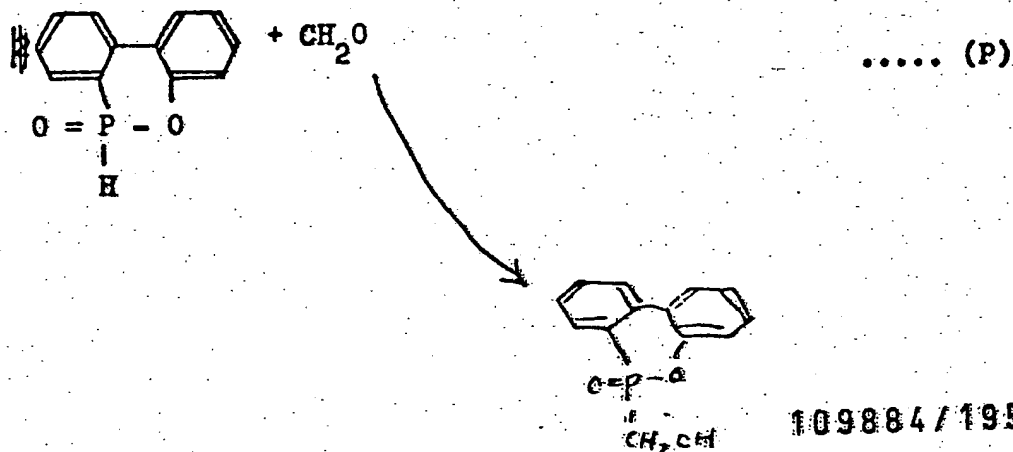
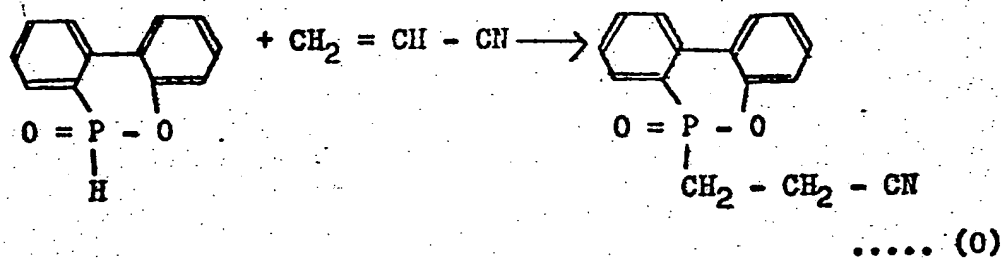
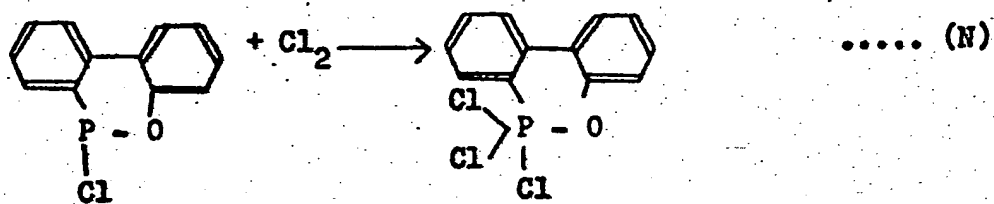
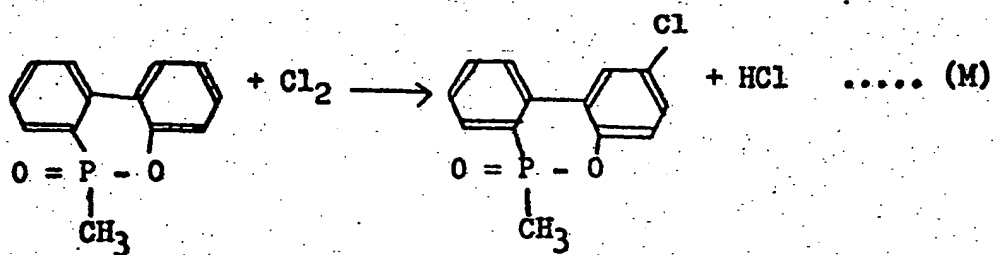
..... (J)



109884/1956

ORIGINAL INSPECTED

2034887



109884/1956

Die Umsetzungen (A) und (B) sind Hydrolysereaktionen, die im allgemeinen bei Raumtemperatur ablaufen. Die Umsetzungen (C) und (D) sind Zersetzungsreaktionen mit Alkali und Ammoniak, die in wässriger Lösung bei Raumtemperatur erfolgen. Die Umsetzung (E) ist eine Veresterungsumsetzung, die bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis zu 200° C abläuft. Die Umsetzungen (F) und (G) sind Umesterungen, die in Gegenwart eines Alkalikatalysators ablaufen. Die Umsetzungen (H) und (I) sind Oxidationsreaktionen, die exotherm bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 200° C ablaufen. Die Umsetzung (J) ist eine Alkylierung des Kernes, die in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators erfolgt. Die Umsetzung (K) ist eine Sulfonierung. Die Umsetzung (L) ist als Michaelis-Arbsow-Umsetzung bekannt, die bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 100° C erfolgt. Die Umsetzung (M) stellt eine Halogenierungsreaktion des Biphenylkernes dar, welche durch die Anwesenheit von Eisen(III)-chlorid, Jod u. dgl. beschleunigt wird. Die Umsetzung (N) ist eine Halogenierung des Phosphoratoms, welche eine heftige exotherme Reaktion darstellt. Die Umsetzungen (O) und (P) schliesslich sind Alkylierungen des Phosphoratoms, durch die eine weitere Bindung zwischen dem Phosphor und Kohlenstoff gebildet wird.

Selbstverständlich sind sämtliche Einzelheiten der Verfahrensmassnahmengemäss der Erfindung vorstehend nicht angegeben, da sie für den Fachmann an sich selbstverständlich sind.

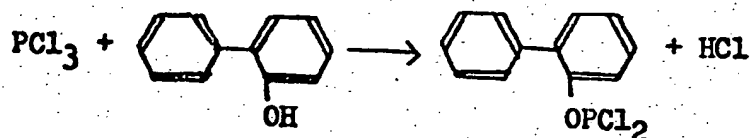
Die Erfindung wird nachfolgend an Hand der Beispiele erläutert, ohne hierauf begrenzt zu sein.

109884/1956

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 1

In einem Drei-Halskolben von 500 ml, der mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 204 g (1,2 Mol) o-Phenylphenol-(2-hydroxybiphenyl) und 206 g (1,5 Mol) Phosphortrichlorid eingebracht. Das Reaktionsgefäss bestand einer geschliffenen Glasvorrichtung ausser am Oberteil des Rückflusskühler, um den Inhalt vollständig von der Umgebung abzuschliessen. Das Oberteil des Rückflusskühlers war mit einer geeigneten Einrichtung ausgestattet, um das bei der Umsetzung gebildete Chlorwasserstoffgas abzunehmen. Der Inhalt des Reaktionsgefässes wurde allmählich erhitzt. Wenn die Temperatur des Inhalts des Gefässes auf etwa 35° C erhöht war, löste sich das feste o-Phenylphenol und es entstand eine homogene Lösung. Anschliessend wurde gerührt. Das Gemisch wurde laufend erhitzt. Wenn die Temperatur auf 50° C erhöht war, liess sich das bei der Umsetzung entwickelte Chlorwasserstoffgas erkennen. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, wobei heftig Chlorwasserstoffgas entwickelt wurde. Nach etwa 3 Stunden erreichte die Temperatur 140° C. Dann wurde die Entwicklung des Chlorwasserstoffgases sehr schwach und hörte auf. Anschliessend wurde das Reaktionsgefäss und der Inhalt gewogen. Im Vergleich zu dem Gewicht des Inhaltes vor der Umsetzung ergab sich ein Gewichtsverlust von 62 g. Bei der Annahme, dass die Umsetzungeentsprechend der Formel



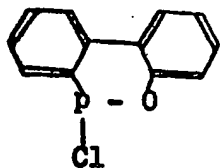
..... (8)

109884/1956

ORIGINAL INSPECTED

bei dem vorstehenden Verfahren beendet war, werden 1,2 Mol (44 g) Chlorwasserstoffgas theoretisch entfernt. Ein Grund dafür, dass der tatsächliche Gewichtsverlust den theoretischen übersteigt, dürfte darin liegen, dass das Chlorwasserstoffgas von Phosphortrichlorid dampfbegleitet war. Das Gewicht des begleitenden Phosphortrichlorids bei einer Temperatur des Kühlwassers von 12° C im Rückflusskühler wurde berechnet und eine entsprechende Korrektur vorgenommen. Danach stimmt der beim Versuch erhaltene Gewichtsverlust mit dem theoretischen überein. Dann wurden 1,2 g Zinkchlorid zu dem Reaktionsgefäß zugegeben und die Gesamtmenge erhitzt. Es wurde erneut Chlorwasserstoffgas entwickelt und die Temperatur erreichte 120° C. Im Verlauf der Zeit stieg die Temperatur allmählich unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas. Die Temperatur des Inhalts des Gefäßes erreichte 210° C und dabei hörte die Entwicklung von Chlorwasserstoffgas praktisch auf. Dabei wurde ein Gewichtsverlust von 61 g beobachtet im Vergleich zu dem Gewicht unmittelbar nach der Zugabe des Zinkchlorids.

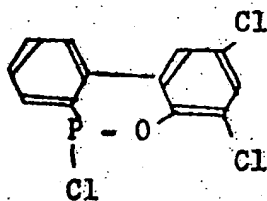
Deshalb wird angenommen, dass zwei unterschiedliche stöchiometrische Stufen bei der vorstehenden Arbeitsweise ablaufen. Das Reaktionsprodukt wird bei etwa 195° C unter verringertem Druck von 20 mm Hg abdestilliert und verfestigt sich beim Kühlen. Das Produkt bestand aus weissen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 87° C. Gemäss den analytischen Werten, wie Molekulargewichtsbestimmung, Elementaranalyse und kernmagnetisches Resonanzabsorptionsspektrum, besitzt das Reaktionsprodukt die folgende Formel:



109884/1956

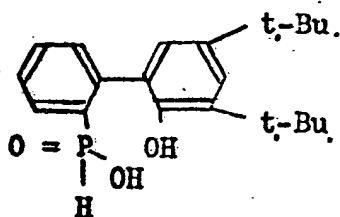
Beispiel 2

In einen Vier-Halskolben von 500 ml Inhalt analog zur Vorrichtung nach Beispiel 1 und weiterhin mit einem Tropftrichter ausgestattet, wurden 239 g (1 Mol) 2-Hydroxy-3,5-dichlorbiphenyl, 137 g (1 Mol) Phosphortrichlorid, 1 g Zinkchlorid und 1 g Aluminiumchlorid eingebracht. Das Gemisch wurde erhitzt, so dass ein langsamer Rückfluss des Phosphortrichlorids stattfand, wobei Chlorwasserstoffgas entwickelt wurde. Die Temperatur stieg allmählich an und erreichte nach etwa 5 Stunden 200° C. Daraufhin wurden weitere 41 g (0,3 Mol) Phosphortrichlorid durch den Tropftrichter langsam zugegeben, so dass die Temperatur nicht unterhalb 200° C abfiel. Falls das Phosphortrichlorid auf einmal zugegeben wird, erfolgt nur Rückfluss des Phosphortrichlorids und die hohe Temperatur von 200° C kann nicht beibehalten werden. Etwa 15 Stunden sind zur Beendigung der Zugabe erforderlich. Das Erhitzen wurde bis zu einer Temperatur von 200 bis 230° C während weiterer 10 Stunden fortgesetzt. Dann wurde der Druck im Reaktionsgefäß erniedrigt, um den Überschuss an Phosphortrichlorid zu entfernen. Das Reaktionsprodukt wurde unter stark verringertem Druck destilliert und ein blass-gelber Feststoff erhalten. Durch die gleichen analytischen Massnahmen wie in Beispiel 1 wurde bestätigt, dass das Produkt die folgende Strukturformel besitzt:

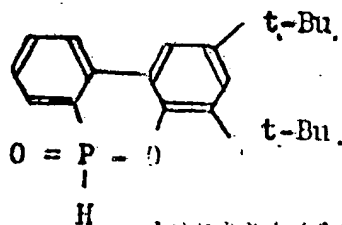


Beispiel 3

In die gleiche Vorrichtung wie in Beispiel 2 wurden 282 g (1,0 Mol) 2-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylbiphenyl, 137 g (1 Mol) Phosphortrichlorid und 1 g Zinkchlorid eingebracht. Das Gemisch wurde erhitzt, wobei Chlorwasserstoffgas-Entwicklung und Rückfluss des Phosphortrichlorids eintrat. Wenn die Temperatur 220° C erreichte, wurde weiteres Phosphortrichlorid in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 zugegeben. Die Zugabe erfolgte sehr langsam, so dass die Temperatur nicht erniedrigt wurde. Nach 20 bis 30 Stunden wurde die Entwicklung von Chlorwasserstoffgas sehr schwach. Das Phosphortrichlorid wurde unter verringertem Druck entfernt. Die Temperatur des Inhalts des Gefäßes wurde auf 100° C erniedrigt. Das Reaktionsprodukt wurde in ein mit Eis beschicktes Becherglas von 3 Liter Inhalt langsam unter starken Rühren gegossen. Das Produkt wurde durch das Wasser zersetzt und es wurden weisse Körner erhalten. Die Körner wurden aufgenommen und aus Äthanol umkristallisiert. Die erhaltenen weissen Kristalle hatten die Strukturformel:



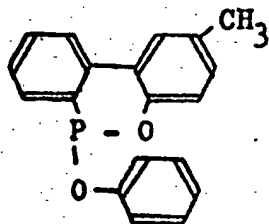
Nach der Wasserabspaltung bei einer Temperatur oberhalb 100° C wurde die Verbindung der folgenden Strukturformel erhalten:



109834/1956

Beispiel 4

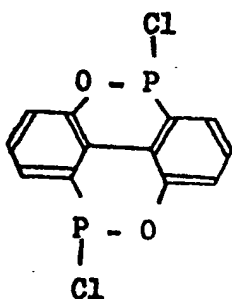
In die gleiche Vorrichtung wie in Beispiel 1 wurden 93 g (0,3 Mol) Triphenylphosphit, 202 g (1,1 Mol) 2-Hydroxy-5-methylbiphenyl, 151 g (1,1 Mol) Phosphortrichlorid und 1 Zinkchlorid eingebracht. Die Temperatur wurde allmählich erhöht. Nachdem die Temperatur 200° C erreichte, wurde die Gesamtmenge bei dieser Temperatur während etwa 5 Stunden bis zur Beendigung der Entwicklung des Chlorwasserstoffgases gehalten. Der Überschuss an Phosphortrichlorid wurde bei dieser Temperatur unter verringertem Druck entfernt. Dann wurde der Druck wieder auf Atmosphärendruck gebracht. 30 g (etwa 0,3 Mol) Phenol wurden zugesetzt und das Gemisch auf 210° C während 6 Stunden erhitzt. Der Überschuss an Phenol wurde im Vakuum abdestilliert und die Restmenge unter einem Druck von 2 mm Hg destilliert, wobei das Produkt bei etwa 210° C destillierte. Das Produkt zeigte die folgende Strukturformel entsprechend den Analysenmassnahmen wie in Beispiel 1.



Beispiel 5

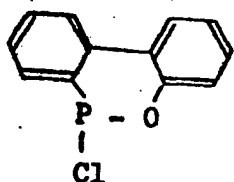
In die gleiche Vorrichtung wie in Beispiel 2 wurden 186 g (1 Mol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl, 275 g (2 Mol) Phosphortrichlorid und 0,5 g Zinkchlorid eingebracht. In

der gleichen Weise wie in Beispiel 2 entwickelte sich beim Erhitzen Chlorwasserstoffgas. Phosphortrichlorid wurde durch den Tropftrichter langsam zugegeben, so dass die Temperatur nicht unterhalb von 180°C abfiel. Der Endpunkt der Reaktion zeigte sich dadurch, dass die Entwicklung von Chlorwasserstoffgas bei dieser Temperatur beendet war. Der Überschuss an Phosphortrichlorid wurde entfernt und die Restmenge aus Toluol umkristallisiert, wobei eine Substanz mit folgender Strukturformel erhalten wurde:



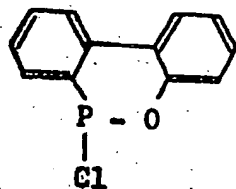
Beispiel 6

Die nach Beispiel 1 erhaltene Verbindung der Formel:

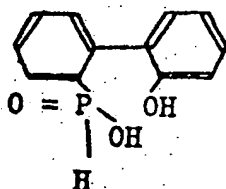


wurde umgesetzt und in an sich bekannter Weise konnte eine weitere wertvolle Verbindung erhalten werden. In einem 2 Liter-Becherglas wurden 116 g (1,1 Mol) Natriumcarbonat in 1000 g Wasser gelöst und hierzu 234 g (1 Mol) der nach Beispiel 1 er-

haltenen Verbindung der Formel



langsam zugegeben. Die Umsetzung verlief unter Entwicklung von Kohlensäure und es wurde eine praktisch durchsichtige, homogene Lösung erhalten. Etwa 10 g Aktivkohle wurden der Lösung zugesetzt und dann filtriert. Salzsäure in einer Menge von 1,5 Mol wurde langsam zu der Lösung bei 50° C zugegeben und weisse Kristalle erhalten. Das Produkt hat die Strukturformel:

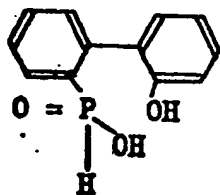


Durch Umkristallisation aus einem Mischlösungsmittel aus Äthanol/Wasser (Volumen 2 : 1) wurde ein weisses Pulver mit einem Schmelzpunkt von 105° C erhalten.

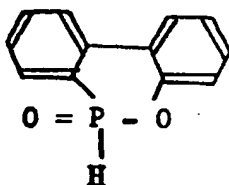
Beispiel 7

117 g (0,5 Mol) der nach Beispiel 6 erhaltenen Verbindung

2034887



wurden in einer Vakuumdestillationsvorrichtung bei 150° C unter 30 mm Hg dehydratisiert und dabei 9 g (0,5 Mol) Wasser entfernt, wodurch die Verbindung der folgenden Formel erhalten wurde:



Die erhaltene Verbindung ist ein wertvoller Zusatz für organische hochmolekulare Verbindungen, um ihre Schädigung bei hohen Temperaturen zu verhindern.

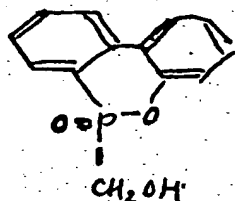
Beispiel 8

In einem mit Rückflusskühler ausgestatteten Kolben von 500 ml Inhalt wurde 1 Mol der nach Beispiel 7 erhaltenen Verbindung oder der nach Beispiel 6 erhaltenen Verbindung, 150 g Dioxan und 1,0 Mol Paraformaldehyd eingebracht. Die Temperatur wurde allmählich bis zum Siedepunkt von Dioxan erhöht. Nach etwa 3 Stunden wurde der Inhalt des Gefäßes in Wasser gegossen. Die ausgefällte Masse wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und bei einer

109884/1956

BAD ORIGINAL

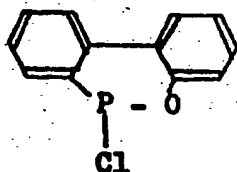
Temperatur von 150° C und einem Druck von 30 mm Hg dehydratisiert und eine Verbindung der folgenden Formel erhalten:



Die Verbindung stellt einen wertvollen Zusatz zur Verhinderung der Schädigung bei der Herstellung von Polyesterfasern dar.

Beispiel 9

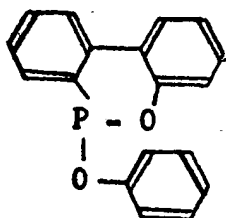
In einen Drei-Halskolben von 500 ml Inhalt wurden 235 g (1 Mol) der nach Beispiel 1 erhaltenen Verbindung der Formel:



und 122 g (1,3 Mol) Phenol eingebracht. Thermometer und Gasablassrohr wurden angebracht und die Temperatur langsam erhöht. Die Reaktion verlief unter heftiger Entwicklung von Chlorwasserstoffgas. Die Temperatur wurde allmählich auf 210° C erhöht und hierbei während etwa 3 Stunden gehalten. Ein Gaseinlass wurde an einem der Hälse angebracht

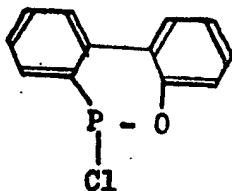
2034887

und Stickstoffgas in einer Menge von 20 l/Std. bei dieser Temperatur während 3 Stunden eingeleitet. Der Überschuss an Phenol wurde unter verringertem Druck abdestilliert. Aus der Hauptfraktion, die bei einer Temperatur von etwa 210° C bei einem Druck von 5 mm Hg destillierte, wurde die Verbindung der folgenden Strukturformel erhalten:



Beispiel 10

In einem Drei-Halskolben von 500 ml Inhalt wurden 235 g (1 Mol) der nach Beispiel 1 erhaltenen Verbindung der Formel

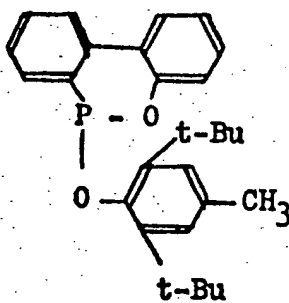


und 186 g (1,3 Mol) 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol eingebracht. Der Kolben wurde mit Thermometer und Gasauslassrohr ausgestattet und allmählich erhitzt. Die Reaktion erfolgte unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas. Im

109884/1956

ORIGINAL INSPECTED

Vergleich zur Umsetzung gemäss Beispiel 9 verlief die Umsetzung ziemlich langsam. Die Temperatur wurde allmählich auf 230° C erhöht und dann hierbei während 20 Stunden gehalten. Ein Gaseinlass wurde an einem der Hälse des Kolbens angebracht und Stickstoffgas in einer Menge von etwa 10 l/Std. während 5 Stunden eingeleitet. Der Überschuss an 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol wurde unter verringertem Druck entfernt und die Verbindung der folgenden Strukturformel als Hauptbestandteil erhalten.

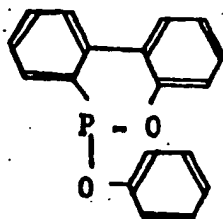


Die Verbindung zeigt eine äusserst hohe Wirkung als Antioxidationsmittel für organische Substanzen, wie Polypropylen.

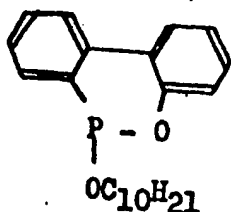
Beispiel 11

In einer Destillationsvorrichtung von 500 ml Inhalt, die mit Thermometer ausgestattet war, wurde 1 g metallisches Natrium in 158 g (1 Mol) Isodecylalkohol gelöst. Zu der Lösung wurden dann 234 g (0,8 Mol) der nach Beispiel 9 erhaltenen Verbindung der folgenden Formel zugegeben:

2034887



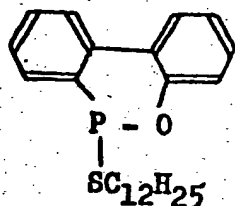
und die Masse bei etwa 100° C während 1 Stunde gehalten. Dann wurde der Druck im Gefäss erniedrigt und das erhaltene Phenol abdestilliert. Schliesslich wurde der Druck auf 5 mm Hg erniedrigt und die Temperatur auf 190° C erhöht, um das bei der Umsetzung gebildete Phenol und den Überschuss an Isodecylalkohol durch Destillation zu entfernen. Der Rückstand wurde auf 100° C abgekühlt, mit 10 g trockenem Aktivton vermischt und filtriert, wobei die Verbindung der folgenden Strukturformel erhalten wurde:



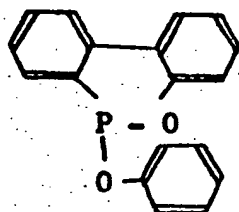
109884/1956

Beispiel 12

In der gleichen Weise wie in Beispiel 11, jedoch unter Verwendung von Laurylmercaptan anstelle von Isodecylalkohol, wurde die Verbindung mit folgender Strukturformel erhalten.

Beispiel 13

146 g der nach Beispiel 9 erhaltenen Verbindung der Formel



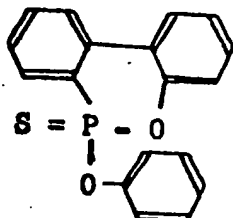
wurden auf etwa 80° C erhitzt. 16 g Schwefelpulver wurden langsam zugegeben. Es trat eine exotherme Reaktion ein. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch bei etwa 80° C während 1 Stunde gehalten und dann abgekühlt, wobei weisse Kristalle erhalten wurden. Das Produkt hat folgende

109884/1956

ORIGINAL INSPECTED

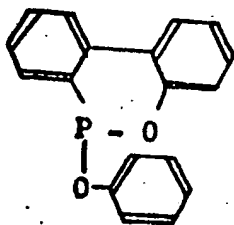
2034887

Strukturformel



Beispiel 14.

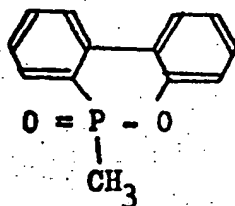
In einen Drei-Halskolben von 500 ml Inhalt, der mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 292 g (1 Mol) der nach Beispiel 9 erhaltenen Verbindung der Formel:



einggebracht. Dann wurden 38 g (1,2 Mol) Methanol und 10 g Methyljodid zugesetzt. Das Gemisch wurde vorsichtig auf 80° C erhitzt. Anschliessend lief die Reaktion unter Entwicklung von starker Wärme ab und es wurde gekühlt, so dass 80° C nicht überstiegen wurden. Falls die Temperatur weithöher als 80° C wird, wird die exotherme Reaktion so heftig, dass sie nicht mehr kontrolliert werden kann. Nach etwa 4 Stunden wurde die Wärmeentwicklung schwach und

109884/1956

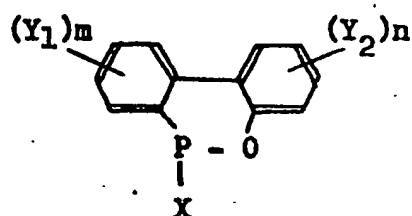
die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigte sich. Daraufhin wurde die Temperatur erhöht und bei 120° C während 1 Stunde gehalten. Anschliessend wurde eine fraktionierte Destillation unter verringertem Druck ausgeführt. Die Endverbindung destillierte bei einer Temperatur von 180 bis 220° C bei einem verringerten Druck von 2 mm Hg. Die Hauptfraktion wurde aus Toluol umkristallisiert und weisse Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 124° C erhalten. Die Verbindung hat folgende Strukturformel:



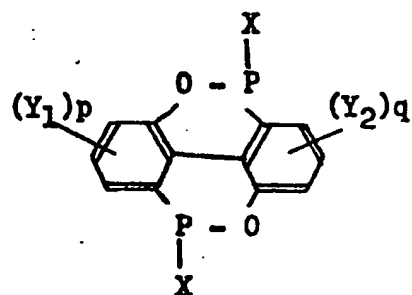
Die Verbindung bildet Komplexe mit Kupfer, Mangan und dgl. und die Komplexe verhindern die Verfärbung von Polyamiden.

Patentansprüche

1. Neue Organophosphor-Verbindung entsprechend den allgemeinen Formeln:



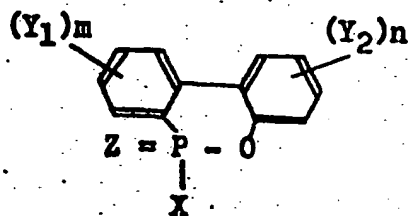
..... (I)



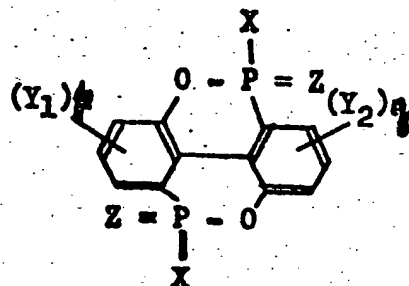
..... (II)

109884/1956

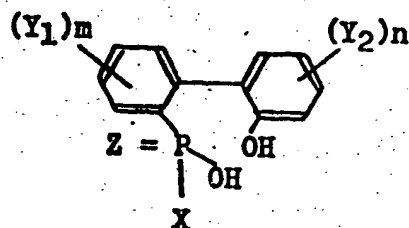
ORIGINAL INSPECTED



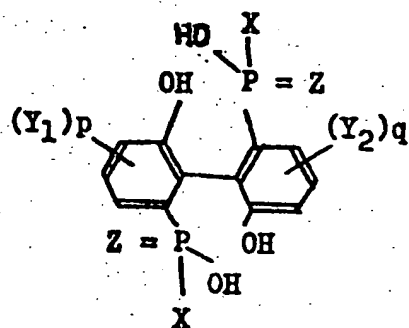
..... (III)



..... (IV)



..... (V)



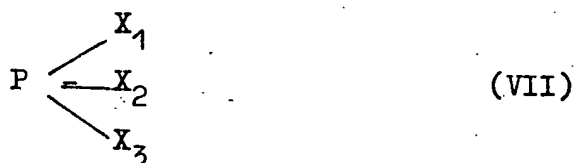
..... (VI)

109884/1956

ORIGINAL INSPECTED

worin X ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Hydroxyl-, Amino- oder Alkylgruppe mit C_1 bis C_{22} , eine Alkyloxygruppe mit C_1 bis C_{22} , eine Alkylthiogruppe mit C_1 bis C_{22} , eine Aryloxy- oder Arylthiogruppe, Y_1 und Y_2 , die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff- oder Halogenatome, eine Alkylgruppe mit C_1 bis C_{18} , eine Arylgruppe, eine Alkyloxygruppe mit C_1 bis C_{18} , eine Aryloxygruppe, eine Acylgruppe, eine Nitrogruppe, Cyano- gruppe oder Sulfonsäuregruppe, wobei die Reste Y_1 und Y_2 zusammen mit dem Biphenylring auch einen Phenanthrenring bilden können, Z Sauerstoff, Schwefel oder zwei Halogen- atome, m und n ganze Zahlen von 0 bis 4, und p und q ganze Zahlen von 0 bis 3 bedeuten.

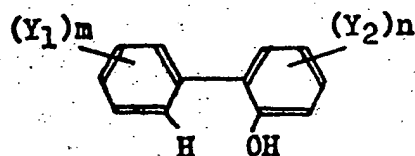
2. Verfahren zur Herstellung von neuen Organophos- phor-Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formlen (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI), dadurch gekennzeich- net, dass eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin X_1 , X_2 und X_3 gleich oder unterschiedlich sein können und ein Halogenatom oder eine Aryloxygruppe be- deuten mit einem o-Phenylphenol der allgemeinen Formeln:

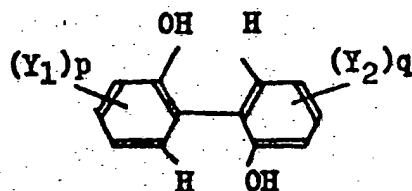
109884/1956

ORIGINAL INSPECTED



..... (VIII)

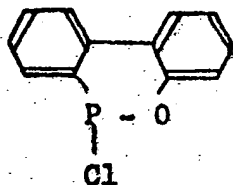
oder



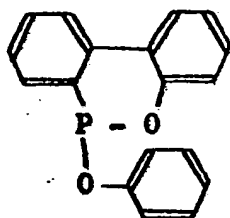
..... (IX)

worin Y_1 , Y_2 , m , n , p und q die gleichen Bedeutungen wie in Anspruch 1 besitzen, oder Derivaten hiervon unter Erhitzen in Gegenwart mindestens eines Katalysators aus Metallen der Gruppen Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa und IVb des Perioden Systems oder Metallen der Eisengruppe oder deren Halogeniden kondensiert und cyclisiert werden und gegebenenfalls die erhaltenen Produkte einer an sich bekannten Umsetzung, wie Hydrolyse, Veresterung, Umesterung, Oxidation, Alkylierung, Aminierung, Sulfonierung, Nitrierung oder Acylierung unterworfen werden.

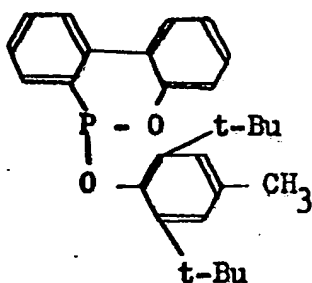
3. Neue Organophosphor-Verbindung der Strukturformel:



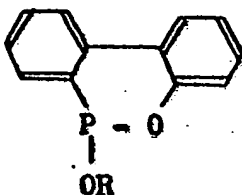
4. Neue Organophosphor-Verbindung der Strukturformel:



5. Neue Organophosphor-Verbindung der Strukturformel:



6. Neue Organophosphor-Verbindungen der allgemeinen Formel:

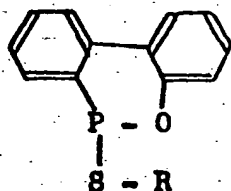


worin R eine Alkylgruppe mit C₁ bis C₂₂ bedeutet.

109884/1956

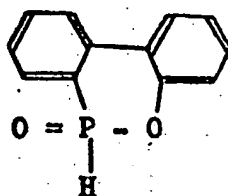
ORIGINAL INSPECTED

7. Neue Organophosphor-Verbindungen der allgemeinen Formel:

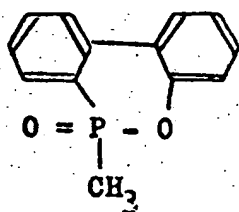


worin R die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 6 besitzt.

8. Neue Organophosphor-Verbindung der Strukturformel:



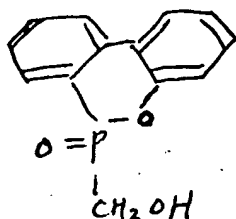
9. Neue Organophosphor-Verbindungen der Strukturformel:



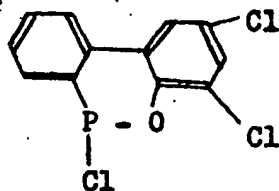
109884/1956

ORIGINAL INSPECTED

10. Neue Organophosphor-Verbindung der Strukturformel:



11. Neue Organophosphor-Verbindung der Strukturformel:



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.